

1/7/2

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

009110865

WPI Acc No: 1992-238296/199229

Mfg. plates of titanium-aluminium intermetallic cpd. - by laminating titanium@ and aluminium@ sheets with controlled thickness corresp. to atomic ratio and thermal diffusion treating

Patent Assignee: NIPPON YAKIN KOGYO CO LTD (NIYA)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 4160126	A	19920603	JP 90284314	A	19901024	199229 B

Priority Applications (No Type Date): JP 90284314 A 19901024

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 4160126	A		6	C22C-001/00	

Abstract (Basic): JP 4160126 A

Process for mfg. an intermetallic cpd. by subjecting a laminate composed of thin sheets of Ti and Al in turns to thermal diffusion treatment comprises controlling the thickness of the plates such that it corresponds to the atomic ratio of Ti and Al of the intermetallic cpd; and subjecting the laminate to thermal diffusion treatment by heating at 400-1100 deg.C for 1 second to 100 hours.

Pref. process uses a three-layered laminate comprising a thin Ti sheet as the core sandwiched between two thin sheets of Al. The atomic ratio of the TiAl intermetallic cpd. is thus controlled by the thickness of the Al sheets provided on the outer side.

USE/ADVANTAGE - Lightweight TiAl intermediate cpd. without a melting and ingot-making process. The TiAl cpd. can be produced industrial at low cost.

Derwent Class: M21; M29; P51

International Patent Class (Main): C22C-001/00

International Patent Class (Additional): B21B-047/00; C22C-014/00; C23C-010/28

⑫ 公開特許公報(A) 平4-160126

⑪ Int. Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成4年(1992)6月3日
C 22 C 1/00	Z	8928-4K	
B 21 B 47/00		8719-4E	
C 22 C 14/00	Z	8825-4K	
// C 23 C 10/28		8116-4K	
			審査請求 有 請求項の数 7 (全6頁)

⑭ 発明の名称 TiAl金属間化合物板材とその製造方法

⑮ 特 願 平2-284314

⑯ 出 願 平2(1990)10月24日

⑰ 発 明 者	大 森 勉	神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日本冶金工業株式会社技術研究所内
⑱ 発 明 者	津 田 正 臣	神奈川県川崎市川崎区小島町4番2号 日本冶金工業株式会社技術研究所内
⑲ 出 願 人	日本冶金工業株式会社	東京都中央区京橋1丁目5番8号
⑳ 代 理 人	弁理士 小川 順三	外1名

明 細 書

1. 発明の名称

TiAl金属間化合物板材とその製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Ti薄板およびAl薄板の交互積層材を熱拡散させることによって得た金属間化合物の組成が、これら薄板の厚みと積層数に比例して決定されたものであるTiAl金属間化合物板材。
2. TiAl金属間化合物の製造に当って、Ti薄板およびAl薄板を交互に密着させて積層するものについて、製造しようとするTiAl金属間化合物の組成に原子比換算で一致するように各々の板厚の比を調整し、このようにして得たTi-Al複合積層板を400℃以上1460℃以下の温度で、1秒から100時間拡散熱処理することを特徴とするTiAl金属間化合物板材の製造方法。
3. 請求項2に記載の製造方法において、Ti-Al複合積層板の積層形態を、Ti薄板をコアとしAl薄板を外層とした3層積層材を基準材とし、次いでこのような3層積層材のうちの外層Al薄板

の部分について減厚もしくは増厚する板厚調整処理を施すことにより、Ti薄板およびAl薄板の板厚構成比が原子比換算で所定のTiAl金属間化合物組成比となるようにしたことを特徴とするTiAl金属間化合物板材の製造方法。

4. 請求項2に記載の製造方法において、Ti-Al複合積層板の積層形態を、Ti薄板をコアとしAl薄板を外層とした3層積層材を基準材とし、所定の板厚構成比としたこのTi-Al積層材複数枚を、さらに重ね合わせてクラッド圧延を行うことにより、多層のTi-Al複合積層材とすることを特徴とするTiAl金属間化合物板材の製造方法。
5. 請求項2、3または4のいずれか1つに記載された製造方法の下で得られる、拡散熱処理前のTi-Al複合積層材について、かかる積層材の各層の平均厚みを、積層したままの状態、もしくは積層後にさらに冷間圧延を施した状態の何れの場合も20μm以下にすることを特徴とするTiAl金属間化合物板材の製造方法。
6. 請求項2、3、4または5のいずれか1つに

記載された製造方法で用いるAl薄板中に、SiまたはMnを原子比で1~15%単独もしくは複合させて添加したことを特徴とするTiAl金属間化合物板材の製造方法。

7. 上記製造方法に用いるTi薄板およびAl薄板の素材中に、Si, Mn, Fe, Bその他不可避免的に含まれる不純物元素を合計で0.01~15%の範囲で添加したことを特徴とするTiAl金属間化合物板材の製造方法。

3 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、TiAl金属間化合物板材とその製造方法に関し、とくに次世代の軽量耐熱材料などの構造材料として期待されている金属間化合物材料のうち、薄板を積層することによって板状のTiAl金属間化合物を製造するための新規な方法に関するものである。

(従来の技術)

TiAl金属間化合物は、近年にわかに注目を浴びてきた構造用材料であり、多くの研究機関で実用

化に向けての基礎および応用研究が行われている。しかし、このTiAl金属間化合物については、まだ実用化の段階には達しておらず、事実、なんらかの実用部品形状に加工して実験を行ったという例は、わずかに加工品ではなく鑄造品に関しての数例が報告されているにすぎない。

このことは、TiAl金属間化合物を構造用材料として実用化するには、この材料が持っている脆性の問題を克服しなければならないことを物語っているのである。すなわち、この種の金属間化合物は、一般的に金属材料とセラミックスの中間的性質を有しており、一般の金属材料と比べると、格段に脆いという特徴がある。そのため、室温での塑性加工はほとんど不可能であり、現在行われているTiAl金属間化合物についての研究のそのほとんどは、いかにして室温で延性を付与するかということにある。しかも、その研究の目標も、高々数%の室温延性を付与する程度であり、とても冷間圧延などの高い加工に耐え得るものではない。

すなわち、このTiAl金属間化合物でも、800℃

以上の熱間では、塑性加工が可能となるが、室温では、僅かに塑性加工法として側圧付加押し出しという特殊な塑性加工技術を用いて、しかも実験的に成功しているに過ぎない程度である。従って、現在のところ、TiAl金属間化合物の薄板コイルを製造した例は、実験室レベルでも報告がないのが実情である。

(発明が解決しようとする課題)

従来、このようなTiAl金属間化合物の脆さを克服する方法として、第三元素の添加、組織制御などが研究されている。しかし、その脆性改善の目標値もせいぜい数%の常温延性であり、少なくとも従来加工法による限り、薄板あるいは薄帯の製造は難しいといえる。従って、例えば第三元素の添加により耐熱材料として十分な特性を持つものが開発されたとしても、高温用パネや燃焼機関の内張りなどのように薄板状の素材が必要とされる場合には、製品形状の制限や製造コストの面から実用化が困難になると考えられる。

本発明の目的は、溶解鑄造によることなくTiAl

金属間化合物の薄板コイルの製造を可能にする技術を確立することにより、薄板化が困難であるという従来技術の問題点を解決することにある。

(課題を解決するための手段)

上記目的に沿って鋭意研究した結果、本発明者らは、材料を溶解する必要がなく、また冷間加工工程を経る必要がない、いわゆる反応拡散を利用した製造方法に着目し、従来困難であったTiAl金属間化合物の板状の製品を製造する新規な方法を開発した。

ここに新規に提案する製造方法の概略を説明すると、まず、TiおよびAlを既知の方法を用いて薄板(箔板)とし、最終的な材料全体の組成が目標通りになるような厚みに調整された各薄板を2層以上の多層に積層し、しかる後この多層積層板を熱処理することにより、積層させたTiとAlとの間で反応拡散を生じさせ、それによって材料全体に渡り均一な組成を持つTiAl金属間化合物にするというものである。

すなわち、本発明は、Ti薄板およびAl薄板の交

互積層材を、熱拡散させることによって得た金属間化合物の組成が、これに薄板の厚みと積層数との調整によって、原子比換算で所期した組成の金属間化合物となるようにしたことを特徴とするTi-Al金属間化合物板材、を提供する。

そして、このようなTi-Al金属間化合物板材は、基本的にTi-Al金属間化合物の製造に当たって、Ti薄板およびAl薄板を交互に密着させて積層するものについて、製造しようとするTi-Al金属間化合物の組成に原子比換算で一致するように各々の板厚の比を調整し、このようにして得たTi-Al複合積層板を400℃以上1460℃以下の温度で、1秒から100時間拡散熱処理することによって製造することができる。

また、本発明は、上記の製造方法において、Ti-Al複合積層板の積層形態を、Ti薄板をコアとし、その両面に外層としてAl薄板を積層してなる3層積層材を基準材とし、次いでこのような3層積層材のうちの外層のAl薄板の部分について、減厚もしくは増厚する板厚調整処理を施すことにより、

ある。

なお、TiおよびAlの箔板積層方法としては、冷間または温間クラッド圧延法、湿式あるいは乾式めっき法、CVD法、PVD法などの既存の成膜技術を、単独あるいは複合して用いることができる。

(作用)

この発明の着想の基本とするところは、工業的に適用可能な範囲の処理時間で、しかも実用に耐え得る健全な組織を持つTi-Al金属間化合物を、Ti薄板とAl薄板との重ね合わせ材を、反応拡散技術の利用により製造するようにしたところにある。そのために本発明では、できる限りTiとAlの拡散距離を短くすること、TiとAlの多層積層を容易にすること、Ti-Al多層積層板の板厚構成比(目標とするTi-Al金属間化合物の組成に対応する)の微妙な調節を可能にすること、の課題解決が必要となった。

まず、上記の拡散距離を短くすることというのは、具体的には、多層積層板の一層の厚みを薄く

Ti薄板およびAl薄板の板厚構成比が原子比換算で所定のTi-Al金属間化合物組成比となるようにすること、

また、Ti-Al複合積層板の積層形態を、Ti薄板をコアとしAl薄板を外層とした積層3層材を基準材とし、所定の板厚構成比としたこのTi-Al積層材複数枚を、さらに重ね合わせてクラッド圧延を行うことにより、多層のTi-Al複合積層板とすること、

拡散熱処理前のTi-Al複合積層材について、かかる積層材の各層の平均厚みを、積層したままの状態、もしくは積層後にさらに冷間圧延を施した状態の何れの場合も20μm以下にすること、そして、

前記Al薄板中に、SiまたはMnを原子比で1~15%単独もしくは複合させて添加し、

さらには、Ti薄板およびAl薄板の両素材中に、Si、Mn、Fe、Bその他不可避的に含まれる不純物元素を合計で0.01~15%の範囲で添加したことを特徴とするTi-Al金属間化合物板材の製造方法、で

することと達成される。このように積層板の各層の厚みを薄くすることにより、TiとAlの拡散反応を短時間で終了させることができる。また、このように各層の厚みが薄いと、反応界面での物質移動量が減少するため、拡散に付随するカーケンドールボイドなどの欠陥発生も抑制することができる。後で詳述するが、実験によれば、一層の平均厚みは20μm以下であれば、かかる目的はほぼ達成されることが判った。

次に、多層積層を容易にすることというのは、上述の拡散距離を短くすることにも関連している。すなわち、多層積層板の一層の厚みを薄くするためには、積層後の冷間圧延などにより積層板全体を薄くすれば良い。例えば、板厚1mmの製品を得る場合、一層の厚みを10μmとすると、積層数は100層必要となる。ところが、これだけの積層数というのは、めっき、蒸着、溶射、イオンプレーティング等の方法では、成膜速度、膜厚制御の正確さなどの面で、極めて高度な技術が要求され、工業的生産を行うのは難しいし、コスト的にも困

難がある。

そこで本発明者らは、このような多層積層材を得る方法については、工業的生産が可能なクラッド圧延の繰返し方法を利用することとした。すなわち、先ず目的の成分に合わせて板厚構成比を調整したAl-Ti-Alの3層積層材をつくり、この3層積層材をクラッド圧延によりさらに複数枚積層するという工程を繰返すことにより、必要とする多層積層材を十分に低いコストで量産することが可能となる。

このことをさらに詳細に説明すると、まず、Al-Ti-Al 3層積層材を、クラッド圧延その他の方法で製造し、その板厚構成比を目的とする組成に合わせて調節する。次に、この3層積層材を3分割し、その3枚を重ねてクラッド圧延をする。この時点での積層数は、Al-Ti-Al(-Al)-Ti-Al(-Al)-Ti-Alの7層となる。Al-Al接合層は、接合後1層として考える。次に、この7層積層材をまた3分割してクラッド圧延を行うと、積層数は19層、さらに同様に繰返すと55層とす

また、上記3層基準材において、Alを外層とする場合の他の効果として、板厚構成比の調整を容易に行うことが可能となることが挙げられる。すなわち、TiAl金属間化合物は、他の多くの金属間化合物と同様に、その材料特性が組成に非常に敏感である。TiAl金属間化合物の実用化に際して最大のネックとなっている変形能も組成に大きく影響され、Ti-50at%Al付近ではわずか0.1%の組成の変動で延性が出たり出なかったりするからである。3層積層材の厚さを1mmとして、0.1%の組成変動というのは、大まかに言ってAlまたはTiの板厚の1μm分の変動に相当する。

本発明では、AlとTiの組成比を調節する方法としては、最初にクラッド圧延、めっき等で3層に積層するときに、板厚の構成比を調節する方法を用いる。ただし、積層時の調節だけで±1μmというような精度を出すことは現実的には不可能である。例えば、クラッド圧延の場合には板厚構成比はクラッド圧延に用いる各々の素材の板厚によりほぼ決定されてしまうため、現在の圧延技術に

ることができる。このように都合4回のクラッド圧延で板厚1ミリ程度の板状製品を製造するのに必要な積層数を得ることが可能である。これに比べると、その他のいずれの方法でも積層数と同じだけの回数の積層工程を経なければならず、生産性およびコストの差は歴然としている。しかし、クラッド圧延により良好な圧着状態を得るためには、通常30~40%以上の圧下率で圧延しなければならない。圧延技術としてはかなり難しい部類にはいる。特に、本発明のようにクラッド圧延を多数回繰返すような場合には、形状制御などの面でより困難さが増す。しかし、Al-Alのクラッド圧延ではAlの機械的特性から10~20%程度の低圧下率の圧延で充分強固な圧着が得られる。従って、最初の基準材となる3層積層材を、TiをコアとしてAlを両外層に積層した状態とすれば、その後のクラッド圧延の繰返し時には常にAlが最外層となりAl-Alのクラッド圧延が行われることになり、通常のクラッド圧延に比べて格別に難しくなると言うことはない。

よる板厚の制御精度から考えて±5μmの制御が限界である。従って、±0.1%の組成制御を行うためにはクラッド後の板厚構成比を測定した上でその目的値からのズレをなんらかの方法により調節する必要がある。その方法としては乾式あるいは湿式めっき、蒸着法等により、AlあるいはTiのいずれか不足している方を補う方法、あるいは過剰な方を化学もしくは電解腐食、機械的研磨、研削などにより減少させる方法を用いることが可能であり、これにより微妙な成分調節を行うことができる。このような処理については、AlとTiを比較すると、Alに対してはいずれの方法も工業的に確立された技術があり、容易に適用可能であるが、Tiに対しては化学腐食、機械研磨・研削を除いてはいずれも不可能あるいは技術的に高度なものが要求され適用が難しい。従って、本発明による製造方法ではAlを外層としたクラッド材を基準材として用いることにしたのであり、またこのことにより、初めて±0.1%の成分調節が可能となったと言うことができる。

さらに、コア材をTiとし、外層材Alを用いる効果として、Ti相の酸化防止がある。Tiは、室温ではきわめて安定な元素であるが、500℃以上では酸素との反応が激しくなり、材料の内部数 μm から数十 μm の深さまで多量の酸素が固溶し進入してゆく。通常のTi製品の製造工程では熱間圧延や中間焼鈍時に生ずるこのような表面酸化層は酸洗や機械的研削により除去しているが、本発明のように、Tiの層厚自体が成分調節に大きく影響を及ぼす場合には、そのように大規模な板厚変更は好ましくない。また、Ti中に固溶した酸素というのは、拡散処理によりTiAl金属間化合物になった場合に、TiあるいはAlの酸化物として析出するため、組織の健全性の面からも好ましくない。もちろん、光輝焼鈍などの方法により酸化を防ぐことも可能であるが、このTiの場合には、 10^{-4}torr 以上の高真空が必要であり、また、アルゴン雰囲気とする場合でも、その中での焼鈍では、清浄なTi切粉で表面をおった状態での焼鈍を行わなければ金属光沢を保持させることが難しいとされている。これ

に対し、Alは、表面に強固な保護性のアルミナ皮膜を形成するため焼鈍時の酸化が少なく、また、Tiのように酸素が材料の内部に固溶していくということがない。従って、中間焼鈍における酸化ロスが少なく組成を大きく狂わすことがなく、材料中に酸素が多量に固溶して酸化物を生成するようなこともなくなるため、クラッド圧延後の板厚構成比の変動をほぼ完全に防ぐことができる。

次に、この発明における最適積層条件については、本発明者らが行った実験によると、10時間程度の拡散熱処理で均質な金属間化合物（合金）を得るためには、Al薄板およびTi薄板の各層の平均厚みを20 μm 以下にすることが必要である。また、ボイドなどの欠陥のない健全な組織を得るためには、望ましくは10 μm 以下の平均厚みにすることがより一層好適であることがわかった。従って、積層数は目的とする製品板厚を20 μm ないし10 μm で割った値を採用する。例えば、厚さ1mmの板を得ようとする場合には50ないし100層の積層数にすれば良い。なお、この積層数については、熱処

理や圧延にも関連がある。すなわち、本発明においては、10時間程度の短時間の熱処理で、しかも焼鈍のみで、均質かつ健全な組織を得ることを第1の目標としている。この点、積層材の平均層厚が厚いものでも、十分に長い時間の熱処理と、その際に生ずるボイドなどの欠陥除去を目的とした圧延などを行えば、層厚が薄いものとはほぼ同質の製品を得ることが可能である。この意味において、平均層厚の規定は必須のものではなく、その後の処理次第で望ましいTiAl金属間化合物の製造が可能である。

次に、上述の積層板から所望のTiAl金属間化合物を得るための拡散熱処理の条件について説明する。この拡散熱処理は、400℃以上1460℃以下の温度で1秒から100時間の条件で行う。温度の下限を400℃と限定したのは、それより低い温度範囲では、TiとAlの相互拡散速度が極端に遅く、100時間程度の熱処理でも十分に均質な合金組織を得られないためである。また、この拡散熱処理温度の上限を1460℃としたのは、TiAl金属間化合物の

融点が1460℃であるため、それ以上の温度での熱処理は無意味だからである。熱処理時間の下限を1秒としたのは、例えばAlとTiの2元系の状態図によれば、純Alの融点である660℃以上の温度ではTiAlの組成よりもAlリッチ側では常に液相が生じているため、1350℃を越すような温度での液相を介した拡散では1秒程度といった非常に短い均熱時間でも充分だからである。時間の上限を100時間としたのは、それを越える熱処理はもちろん可能ではあるが、生産性を考えた場合工業的に実用的でないためである。また、一般に必要以上の長時間の熱処理はかえって酸化あるいは板形状の不良などの問題を引き起こすため、できるだけ短い時間をめざすのが普通である。なお、実際の操業においては、熱処理に供する積層板の平均層厚に応じて上記熱処理条件の範囲内で温度および時間を何種類が組合わせることが望ましい。なお、ここで規定している熱処理時間とは均熱時間のことであり、その前後に要する昇温および炉中冷却の時間は含まない。

なお、本発明においてはTiAlに対しさらに添加元素として、Mnおよび/またはSiを加えると、Mnは常温延性を改善し、Siは耐高温酸化性を改善することができる。これらの添加元素は、積層前のTiあるいはAlの素材中に合金元素として所定量添加しておけば良い。

以上説明したように、本発明によれば、工業的に適用可能な範囲の処理時間で、しかも実用に耐え得る健全な組織と目標通りの組成を持つTiAl金属間化合物の薄板状製品を製造することができる。

〔実施例〕

(1) 以下に、Ti 50.0 at% - Ni 50.0 at%のTiAl金属間化合物の板材を製造した実施例について説明する。

a. 板幅 200mm、板厚0.50mmの純Ti薄板および、同幅の板厚0.30mmの純Al薄板2枚を素材として冷間クラッド圧延によりAl-Ti-Al 3層クラッド板を製造した。クラッド圧延後の板厚は0.82mmとなった。クラッド板中のTiとAlの板厚構成はTi:0.40mm、Al 2層の合計は0.42mmであった。

施してTi薄板とAl薄板との合計が9層となるクラッド板を得た。クラッド後の厚みは1.5mmとなった。

e. d工程で造られたクラッド板を冷間圧延により、0.50mmとした後長さ方向に3分割し、600℃、10分間の中間軟化焼鈍を施した。

f. この3枚の板を再度クラッド圧延して、TiとAlが計25層となるクラッド材を得た。その後冷間圧延により0.25mmとした。従って、この材料中のTiとAlの平均の層厚は10μmとなっていた。

g. この材料をアルゴン雰囲気中で600℃、4時間熱処理したところ、Ti-Al固溶体、TiAlおよびTiAl₃よりなる層状構造が認められ、反応拡散によりTiとAlの合金化が進行していることが確認された。

h. この材料をさらに1000℃、10時間アルゴン雰囲気中で熱処理したところ、TiAl単層の組織が得られていることが確認された。

(2) 前記実施例(1)と同様の実験を反応拡散熱処理の条件を変えて行った。

この板厚構成比をat%に換算すると52.72 at% Alとなるものであった。

b. 上記3層クラッド板を、再びクラッド圧延して、さらに多層に積層するために板厚調整として0.50mmに冷間圧延した。その後、得られた積層材をアルゴン雰囲気中で、600℃、10分間の中間軟化焼鈍を行った。その焼鈍済の板のTiとAlの板厚構成は、Ti 0.244mm、Al 2層の合計は0.256mmであり、板厚構成比は変化していなかった。

c. この焼鈍板について最終製品の組成が50at% Alとなるように過剰なAlを除去する処理を施した。処理は4%NaOH水溶液でのAl表面腐食により行った。過剰分のAlを重量に換算し腐食減量を随時測定しながら調節を行った。処理後の板厚構成を測定したところTi 0.244mmに対してAlは2層合計で0.230mmとなり、at%換算で50.03 at% Alであった。

d. 次に、上記積層板を、板幅50mmの4条にスリットした。これを脱脂後、再びクラッド圧延を

a. g.工程で得られた材料をさらに1400℃、1分間アルゴン雰囲気中で熱処理したところ、TiAl単層の組織が得られていることが確認された。

〔発明の効果〕

以上説明したように、本発明の製造方法によれば、従来困難であったTiAl金属間化合物の薄板状製品を、溶解鑄造工程を経ることなく、単にTi、Alの各薄板の積層材を拡散熱処理するだけの簡単な方法で、工業的にかつ安価に製造することができる。

特許出願人 日本冶金工業株式会社

代理人 弁理士 小川 順三

同 弁理士 中村 盛夫